10/002, 979

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-379034

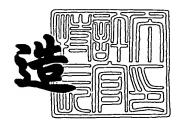
出 願 人
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2001年12月21日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





特2000-379034

【書類名】

特許願

【整理番号】

2000P229

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01M 2/06

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ

イ株式会社内

【氏名】

長山 森

【発明者】

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ

イ株式会社内

【氏名】

小須田 敦子

【特許出願人】

【識別番号】

000003067

【氏名又は名称】

ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】

石井 陽一

【電話番号】

3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

007146

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、

正極活物質として、コバルト酸リチウム中のコバルトを 0.001~2原子% の置換元素M(Li, Coを除く遷移金属および典型金属元素)で置換したリチウム含有複合酸化物を有し、

電解質の溶媒として γ ーブチロラクトンを60~95体積%含有し、

前記外装体の厚さが0.3mm以下であるリチウム二次電池。

【請求項2】 前記置換元素がTi, Nb, SnおよびMgのいずれか1種または2種以上である請求項1のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、より詳しくは電極と非水溶媒を用いる電解液の改善に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴い、電池も小型で軽量のものが求められるようになってきている。こうした中、リチウム二次電池はこれらの要請を満足しうる電池の一つとして、最も盛んに研究開発が行なわれている。また、最近では、より高容量化を計るため、外装体に柔軟なアルミラミネートフィルムを使用した電池も登場するようになってきた。

[0003]

アルミラミネートフィルムの問題点としては、電池を作成した後、電池内部からガスが発生すると、電池が膨れてしまうという点が挙げられる。この問題に関しては、例えば特開2000-236868号公報に示されるように、 γ ーブチロラクトンを電解液に使用することによって解決することが可能である。

[0004]

一方、リチウム二次電池の問題点としては、低温での容量が不足するという点が挙げられる。これに対しては、例えば特開平6-290809号公報、特開平8-138738号公報等に示されているように、様々な解決方法が提示されている。しかし、これらは主として電解液の組成改善であり、膨れを抑える γ ーブチロラクトンを使用するという前提ではよりいっそう低温特性の改善は困難であった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、正極活物質に添加元素を加えた電池において、高温で保存した際に電池電極から発生するガスを抑えることによって、低温特性が良好で 薄型のリチウム二次電池を提供しようとするものである。

[000.6]

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、

正極活物質として、コバルト酸リチウム中のコバルトを0.001~2原子%の置換元素M(Li,Coを除く遷移金属および典型金属元素)で置換したリチウム含有複合酸化物を有し、

電解質の溶媒として γ ーブチロラクトンを $60\sim95$ 体積%含有し、前記外装体の厚さが0.3mm以下であるリチウム二次電池。

(2) 前記置換元素がTi, Nb, SnおよびMgのいずれか1種または2種以上である上記(1)のリチウム二次電池。

[0007]

【発明の実施の形態】

本発明のリチウム二次電池は、外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、正極活物質として、コバルト酸リチウム中のコバルトを0.001~2原子%の置換元素M(Li,Coを除く遷移金属および典型金属元素)で置換したリチウム含有複合酸化物を有し、電解質の溶媒としてγーブチロラクトンを60~95体積%含有し、厚さ0.3mm以下の外装体を有するものである。

[0008]

このような構成により、低温特性が良好で高温時にもガス発生のないリチウム 二次電池が提供できる。

[0009]

本発明のリチウム二次電池の正極は、正極活物質と、黒鉛のような導電助剤と 、ポリフッ化ビニリデンのような結着剤とを含む混合物より作製される。

[0010]

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物(LiCo〇₂)に若干の添加元素を加えたものを用いる。添加元素は典型金属、遷移金属いずれでもよいが、好ましくはTi,Nb,SnおよびMgのいずれか1種または2種以上であり、温度特性の向上が確認されている元素である。

[0011]

正極活物質は、下記組成式で表すことができる。

 $L i C o_{1-x} M_x O_2$

(x=0.00001~0.02、M:Li, Coを除く遷移金属元素、または典型金属元素)

[0012]

置換元素Mとしては、特にTi, Nb, Sn, Mg、さらにTi, Nbが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上が置換していてもよい。2種以上用いる場合には、置換量の総計が上記値となっていればよい。

[0013]

Coに対する元素Mの置換率は、0.001~2原子%、特に0.01~1原子%、さらには0.1~0.01原子%が好ましい。置換率が前記範囲を超えると容量が低下してしまい、少なすぎると、低温特性の改善効果が得られ難くなってくる。

[0014]

導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維や、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

[0015]

結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレンープロピレンージェン共重合体(EPDM)、スチレンーブタジェンゴム(SBR)等を用いることができる。

[0016]

負極は通常、炭素質材料、導電助剤および結者剤を有する。

[0017]

炭素質材料としては、例えば人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、樹脂焼成体、メソフェーズ小球体、メソフェーズ系ピッチ等を用いることができる

[0018]

導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック等を用いる ことができる。

[0019]

結着剤としては、例えばスチレン・ブタジェンラテックス(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフツ化ビニリデン(PVDF)、エチレンープロピレンージェン共重合体(EPDM)、ニトリルーブタジエンゴム(NBR)、フッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーへキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン3元系共重合体、ポリトリフルオロエチレン(PTrFE)、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体等を用いることができる。

[0020]

電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し 、塗布液を調製する。

[0021]

そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、 集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク 印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、 ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

[0022]

集電体は、電池を使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箱、金属メッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

[0023]

そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、50~400μm 程度 とすることが好ましい。

[0024]

本発明の非水電解液は、溶媒成分中、γーブチロラクトン(γーBL)60~9 5体積%、好ましくは70~90体積%、特に75~85体積%を主成分とし、鎖状カーボネート、環状カーボネート、鎖状エステル等の一種以上の溶媒との混合溶媒からなる非水溶媒により電解質を溶解した組成を有する。混合する溶媒は、γーブチロラクトンの組成比が60~95体積%をはずれた場合、初回の充電時に電極を構成する炭素材料表面の被膜形成が不十分になって、電池容量が低下する。

[0025]

セパレータには電解質を有機溶媒で溶解した非水電解液が含浸保持されている。 また、セパレータは、固体電解質で置き換えてもよい。

[0026]

セパレータを形成するセパレータシートは、その構成材料がポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフイン類の一種又は二種以上(二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある)、ポリエチレンテレフターレートのようなポリエステル類、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などである。シートの形態はJIS-P8117に

規定する方法で測定した通気度が5~2000秒/100cc程度、厚さが5~100μm 程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

[0027]

また、ゲル型高分子を用いてもよい。例えば、

- (1) ポリエチレンオキサイド (PE0) 、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド、
 - (2) エチレンオキサイドとアクリレートの共重合体、
 - (3) エチレンオキサイドとグリシルエーテルの共重合体、
- (4) エチレンオキサイドとグリシルエーテルとアリルグリシルエーテルとの 共重合体、
 - (5) ポリアクリレート
 - (6) ポリアクリロニトリル (PAN)
- (7) ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン 共重合体、フッ化ビニリデンー塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデ ンーヘキサフルオロプロビレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン "テトラフルオロ エチレンーヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム等のフッ素系高分子等が挙げら れる。

[0028]

ゲル高分子は電解液と混ぜてもよく、またセパレータや電極に塗布をしてもよい。さらに、開始剤を入れることにより、紫外線、EB、熱等でゲル高分子を架橋させてもよい。

[0029]

本発明の電池の外装体は、0.3 mm厚以下、特に0.15 mm以下のシート状フィルムを用いる。この外装体内に正極、負極、セパレータが配置されている。なお、外装体の厚みの下限としては、特に規制されるものではないが、通常0.03 mm程度である。この電池は密封され、真空シールされた状態になっている。

[0030]

本発明の外装体は、柔軟なフィルムにより横成される。柔軟なフィルムを使い電池内部を真空にすることによって、フィルムが電池電極に密著し、より薄く小

型の電池を作成できる。フィルムの構造は特に決まったものではないが、樹脂層 を上下に挟んだアルミのラミネートフィルムが好ましい。

[0031]

ここで、柔軟なフィルムを使用する外装体は電池の厚みを薄くできる為、電池 の小型化には有利であるが、柔らかいために電池から僅かのガスが生じても電池 が膨張してしまうという欠点がある。

[0032]

本発明の正極は、通常のリチウムコバルト酸化物に比べ、低温特性では優れているものの、反面電極表面の活性が高く、電池を満充電で高温保存した場合などは、電解液と反応してガスを生じるという問題があった。

[0033]

このため、小さく薄い電池の場合、より高性能な活物質を使用できないという 欠点があった。本発明で使用した γ ーブチロラクトンは、通常外装缶を使用した リチウム二次電池でよく用いられる、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエ チルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC)と比べ、酸化されにく く満充電の高温保存時にガスを生じにくい。このため、比較的堅く変形しにくい 外装缶に比べ、薄く柔らかいフィルムを外装体に用いた電池でも、より高性能な 活物質を使用することができ、小型高性能電池を作成することが可能となる。

[0034]

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を示す。

[0035]

<実施例1>

高分子物質: PVDF [Kynar 761A (エルフ・アトケム社製)]、電解液: エチレンカーボネート: γ ブチロラクトン=2:8 (体積比)である混合溶媒に LiBF4を2Mの濃度で溶解したもの、溶媒: アセトンを重量比で、高分子物質: 電解液:溶媒=3:7:20となるように混合して、第1の溶液を調製した。

[0036]

この第1の溶液に、正極活物質: LiCo_{0.999}Nb_{0.001}O₂、導電助剤:ア

セチレンブラックを重量比で、第1の溶液:活物質:導電助剤=2:7.5:1 .2となるように加えて分散させ、正極用スラリーを得た。

[0037]

また、高分子物質:電解液:溶媒=3:7:5としたほかは上記第1の溶液と 同様にして調整した第2の溶液に、負極活物質として黒鉛を重量比で、第2の溶液:活物質=2:1となるように加えて分散させ、負極用スラリーを得た。

[0038]

上記第1の溶液、正極用スラリーおよび負極用スラリーを使用して、正極ーゲル化固体電解質-負極ーゲル化固体電解質-正極・・・積層体からなる電極群を作製し、これをシート状の外装体(アルミラミネートパック、厚み100μm)に入れ、シーラーにより封口した。また、電極のサイズは30mm×40mmとした

[0.039]

この方法によって作成された電池を、25℃においてカットオフ4.2~3.0V、1.0℃で充放電を行ない容量を測定した後、-20℃での比容量を測定した。また、4.2V満充電状態とし、90℃オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0040]

<実施例2>

正極活物質を $LiCo_{0.999}Ti_{0.001}O_2$ とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0041]

<実施例3>

正極活物質を $LiCo_{0.999}Sn_{0.001}O_2$ とした他は実施例 1 と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0042]

<実施例4>

正極活物質を $LiCo_{0.999}$ $Mg_{0.001}O_2$ とした他は実施例1 と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0043]

<実施例5>

正極活物質を $LiCo_{0.99999}$ $Nb_{0.00001}O_2$ とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0044]

<実施例6>

正極活物質を $LiCo_{0.9999}$ $Nb_{0.0001}O_2$ とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0045]

<実施例7>

正極活物質を $LiCo_{0.99}Nb_{0.01}O_2$ とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0046]

<実施例8>

正極活物質を $LiCo_{0.98}$ N $b_{0.02}O_2$ とした他は実施例 1 と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0047]

<実施例9>

電解液の組成を、エチレンカーボネート(ΕC): γーブチロラクトン=4: 6 (体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0048]

<実施例10>

電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC): γーブチロラクトン=5: 95(体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0049]

<比較例1>

正極活物質を $LiCo_{0.9999}$ $Nb_{0.0001}O_2$ とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0050]

<比較例2>

正極活物質を $LiCo_{0.9}Nb_{0.1}O_2$ とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0051]

<比較例3>

電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC): γーブチロラクトン=5: 5(体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0052]

<比較例4>

電解液の組成を、 γ ーブチロラクトン=100 (体積比) とした他は実施例1 と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0053]

<比較例5>

電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC)=2:8(体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した

[0054]

<比較例6>

電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC):メチルエチルカーボネート (MEC) = 2:8 (体積比)とした他は実施例 1 と同様に電池を組み立て、充 放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0055]

<比較例7>

正極活物質を $LiCo_{0.999}Ti_{0.001}O_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC):メチルエチルカーボネート=2:8(体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0056]

<比較例8>

正極活物質を $LiCo_{0.999}Sn_{0.001}O_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC):メチルエチルカーボネート=2:8(体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オープンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0057]

<比較例9>

正極活物質を $LiCo_{0.999}Mg_{0.001}O_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC):メチルエチルカーボネート=2:8(体積比)とした他は実施例1と同様に電池を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚みの変化を測定した。

[0058]

<比較例10>

正極活物質を $LiCoO_2$ とし、電解液の組成を、エチレンカーボネート(EC): γ ープチロラクトン= 2:8 (体積比)とした他は実施例 1 と同様に電池

特2000-379034

を組み立て、充放電を行なった後、満充電状態とし、オーブンに投入して電池厚 みの変化を測定した。

[0059]

以上の結果を表1に示す。

[0060]

【表1】

表 1

	置換元素	溶媒	1C 容量	比容量	90℃	保存時	の膨れ
サンプル	/at(%)	/体積比	(mAh)	-20℃(%)	0	30 分後	4 時間後
実施例 1	Nb/0.1	EC: γ BL/2:8	570	20	4.23	4.30	4.31
実施例 2	Ti/0.1	EC: y BL/2:8	567	18	4.25	4.29	4.30
実施例3	Sn/0.1	EC: γ BL/2:8	566	15	4.23	4.30	4.32
実施例 4	Mg/0.1	EC: γ BL/2:8	564	13	4.22	4.30	4.33
実施例 5	Nb/0.001	EC: y BL/2:8	571	12	4.20	4.23	4.23
実施例 6	Nb/0.01	EC: y BL/2:8	571	16	4.20	4.22	4.25
実施例7	Nb /1	EC: y BL/2:8	566	16	4.21	4.22	4.26
実施例8	Nb/2	EC: y BL/2:8	562	14	4.23	4.29	4.29
実施例 9	Nb/0.1	EC: γ BL/4:6	561	15	4.24	4.27	4.28
実施例 10	Nb/0.1	EC: γ BL/5:95	565	13	4.23	4.28	4.30
比較例 1	Nb/0.0001*	EC: γ BL/2:8	572	8+	4.21	4.25	4.26
比較例 2	Nb/10*	EC: γ BL/2:8	498×	18	4.23	4.31	4.34
比較例3	Nb/0.1	EC: γ BL/5:5*	526 ×	17	4.25	4.29	4.30
比較例 4	Nb/0.1	γ BL/100*	512×	19	4.22	4.28	4.28
比較例 5	Nb/0.1	EC:DEC/2:8*	572	13	4.23	4.32	4.55**
比較例 6	Nb/0.1	EC:MEC/2:8*	574	27	4.22	4.40	5.16 [↔] .
比較例7	Ti/0.1	EC:MEC/2:8*	572	25	4.20	4.38	4.94++
比較例8	Sn/0.1	EC:MEC/2:8*	571	20	4.24	4.37	4.88**
比較例 9	Mg/0.1	EC:MEC/2:8*	571	21	4.23	4.39	4.98↔
比較例 10	_*	EC: γ BL/2:8	566	,7 +	4.23	4.27	4.28

^{*)} 限定範囲外

^{+) -20℃}比容量許容範囲外

⁺⁺⁾ 保存時膨れ許容範囲外

^{×) 1} C容量許容範囲外

[0061]

上記表 1 から実施例 1 ~ 4 ,比較例 5 ~ 9 により、通常ガスを生じるような添加元素を加えた正極活物質であっても、 γ - ブチロラクトンの使用によりガス発生を抑えることができ、薄い外装体を使用することによって、より小型の電池を作成できることがわかる。なお、厚みの変化量は 0 . 2 mm以内であれば許容範囲である。

[0062]

実施例1~10、比較例1,10から、添加元素により、低温特性が向上した ことがわかる。なお、-20℃での比容量は、10%以上を許容値とした。

[0063]

実施例1,5,6,7、比較例1,2,10から、添加元素の原子比が2%を越えると、容量低下を引き起こし髙容量の電池には向かないことがわかる。なお、1C容量は、本実施例では550mAh以上のものを許容範囲とした。一方、添加元素の原子比が0.001%未満では低温での比容量が低下し、低温動作に問題が生じることがわかる。

[0064]

また、 γ - ブチロラクトンの添加量は実施例 1 , 9 , 1 0 、比較例 3 , 4 から 6 0 \sim 9 5 体積%が適当であることがわかる。

[0065]

このことから、本発明の二次電池は、高温で膨れることなく、また低温特性もより改善された電池であることがわかる。

[0066]

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば低温でも高い放電容量を示し、保存時にも膨れることのないリチウム二次電池を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明によれば低温でも高い放電容量を示し、保存時にも膨れる ことのないリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 外装体内に正極と、負極と、電解質とが装填され、正極活物質として、コバルト酸リチウム中のコバルトを2原子%以下(但し0を含まない)の置換元素M(Li,Coを除く遷移金属および典型金属元素)で置換したリチウム含有複合酸化物を有し、電解質の溶媒としてγーブチロラクトンを60~95体積%含有し、前記外装体の厚さが0.3mm以下であるリチウム二次電池とした。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-379034

受付番号

5 0.0 0 1 6 0 8 6 4 0

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成12年12月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年12月13日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名 ティーディーケイ株式会社